

УДК/UDC: 637.1:621.798.18

DOI 10.21323/2114-441X-2016-2-51-55

# INVESTIGATION OF SANITARY-HYGIENIC CHARACTERISTICS OF MULTILAYER POLYMER FILMS USED FOR VACUUM PACKAGING MODIFIED BY NATIVE ANTIMICROBIAL COMPONENTS

## ИССЛЕДОВАНИЯ САНИТАРНО-ГИГИЕНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ВАКУУМНОЙ УПАКОВКИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПРИРОДНЫМИ АНТИМИКРОБНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ

Fedotova O.B., Myalenko D.M.

All-Russian Dairy Research Institute, Moscow, Russia

**Ключевые слова:** полимерные пленки, вакуумная упаковка, антимикробные свойства.

**Keywords:** polymer films, vacuum packaging, antimicrobial characteristics.

### Аннотация

В работе представлены результаты научных исследований санитарно-гигиенических характеристик многослойных полимерных пленочных материалов для вакуумной упаковки, где внутренней слой, который непосредственно контактирует с пищевым продуктом модифицирован природными антимикробными компонентами.

### Abstract

The results of the research works related to investigation of sanitary-hygienic characteristics of multilayer polymer film materials where the inner layer contacting directly with food product is modified by native antimicrobial components.

### Введение

Развитие упаковочной отрасли привело к повышению роли упаковки в современном производстве продуктов питания. Тип и санитарное состояние упаковки признаны одними из основных факторов, влияющих на качество и продолжительность хранения расфасованной молочной продукции. Помимо обеспечения сохранности продукта от внешних загрязнений и привлекательного внешнего вида к современной упаковке предъявляются требования по активной защите содержимого.

При хранении большинства продуктов питания в происходящих с ними химических и микробиологических изменениях основную роль играет совокупность нескольких факторов: кислород, свет и температура. Наиболее доступным и распространенным приемом устранения порчи продуктов под влиянием кислорода называют упаковывание, при котором происходит вакуумное удаление кислорода. Постоянное расширение ассортимента пищевых продуктов, а также общая тенденция увеличения их сроков годности предъявляют особые требования к используемым упаковочным материалам и изготовленной из них таре. Химический состав и структура упаковочных материалов определяют не только безопасность их использования при контакте с продуктом, но и обеспечивают комплекс требуемых функциональных свойств [1, 2].

Одной из существенных проблем является подавление роста нежелательной поверхностной микрофлоры на продуктах питания. Данную проблему можно решить за счет использования сырьевых компонентов повышенной микробиологической чистоты, применением определенных стабилизирующих добавок в продуктах, применением метода асептической расфасовки. Перспективно направление, все более активно

### Introduction

Development of the packaging branch resulted in improving the level of packaging in the field of food products manufacture. Type and sanitary conditions of packaging are one of the basic factors influencing the packed milk products quality and storage life. Besides of the product safety guarantee against air pollution and attractive appearance modern packaging requires active protection of its content.

During the majority of food products storage chemical and microbiological changes take place due to the complex of the following factors: oxygen, light and temperature. The most available and wide-spread method used to eliminate the products contamination under the influence of oxygen is packaging when oxygen removal takes place. The constant expansion of food products assortment as well current tendency to improve their storage life forces to make special demands to applied packaging materials and containers manufactured from them. The chemical composition and packaging materials structure specify not only safety of their usage during contact with this product but provide the complex of the required functional properties [1, 2].

One of the main problems is inhibition of undesirable surface microflora growth on food products. The mentioned problem can be tackled by usage of raw materials components with high microbial purity, usage of the specific stabilizing additives in the products and aseptic packaging method. The perspective direction being very popular nowadays abroad is usage of so called active packaging i.e. packaging influencing directly the product [3, 4].

At present Russian food particularly meat industry have no packaging materials possessing antimicrobial, antioxidant and some other properties relating to the packed product able to stabilize its safety characteristics during storage as well as prevent inhibitory development of un-

развивающееся за рубежом -использование так называемой активной упаковки, т.е. упаковки, направленно влияющей на продукт [3, 4].

В настоящее время в отечественной пищевой, частности, мясной промышленности отсутствуют упаковочные материалы, обладающие антимикробными антиоксидантными и другими свойствами по отношению к расфасованному продукту, способные стабилизировать его показатели безопасности при хранении, а также, ингибирующие развитие нежелательной микрофлоры на поверхности упаковки при ее возможном вторичном обсеменении.

Опыт работы показывает, что значительной перспективой для вакуумного упаковывания обладают полимерные пленочные материалы, в которых в качестве барьерного слоя используется полиамид, представляющий из себя инертный материал, признанный безвредным для контакта с пищевыми продуктами в нашей стране. Пакеты из данного материала обладают необходимой проницаемостью по отношению к углекислому газу и, одновременно, не пропускают пары кислорода. Существенно, что на стадии производства заготовки этих пакетов обрабатывают при высокой температуре и отправляют на дальнейшие этапы в стерилизованном виде — данный факт положительно влияет на сохранность продуктов питания в подобной упаковке [4].

### Материалы и методы

В ФГБНУ «ВНИМИ» проводятся работы по созданию инновационных многослойных полимерных пленок, где внутренней слой, который непосредственно контактирует с пищевым продуктом модифицирован природными антимикробными компонентами.

В качестве антимикробного компонента нами был выбран экстракт коры березы, в котором основным действующим веществом является бетулин (бетулинол  $C_{36}H_{60}O_3$ ) в концентрации не менее 70%.

Поскольку введение любых компонентов, улучшающих или придающих новые свойства упаковочным материалам, может привести к ухудшению свойств полимерных материалов нами были проведены исследования санитарно-гигиенических характеристик многослойных полимерных пленок, в которых внутренний слой модифицирован природными антимикробными компонентами в различной концентрации.

Образцы полимерных модифицированных полимерных пленок имеют слегка золотисто-бежевый оттенок, равномерный по всей массе изделия. На поверхности не наблюдаются трещины проколы и визуальные дефекты. По внешнему виду изделия соответствуют требованиям ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» Водные вытяжки из исследованных образцов при всех температурах и сроках экспозиции не содержат муты или осадка и не изменяют цвета. С увеличением температуры наблюдается усиление запаха вытяжек из опытных образцов пленок по сравнению с вытяжкой из контрольных образцов. Во всех случаях оценка запаха не превышает 1 балла, что соответствует требованиям Роспотребнадзора к полимерным материалам, контактирующим с пищевыми продуктами и технического регламента таможенного союза (рис. 1).

desirable microflora on the packaging surface during possible secondary contamination.

The experiment shows that polymer film materials possess the important perspective for vacuum packaging where polyamide representing inert material is used as the barrier layer being harmless for contact with food products in our country. Bags from the mentioned material possesses the required penetrability relating to carbon dioxide and simultaneously don't leak oxygen vapors. It is important that on the production stage intermediates of these bags are treated at high temperature and delivered to the further stages in sterilized form. It is influenced very positively on storage life of these products in such bags. [4].

### Materials and methods

FGBNU «VNIMI» is carrying out the works covering the creation of innovative multilayer polymer films where inner layer contacting with food product is modified by native antimicrobial components.

Birch bark extract has been chosen as the antimicrobial component where betulin (betulenol  $C_{36}H_{60}O_3$ ) is the basic active substance in the concentration not less than 70%.

Whereas introduction of any components improving or adding new properties to packing materials can result in impairing of polymer materials quality we studied sanitary-hygienic characteristics of multilayer polymer films where inner layer was modified by native antimicrobial components in different concentration.

The patterns of modified polymer films have slightly goldish-beige tint distributed evenly over the product surface. There are no crazings, punctures and visual defects on the surface. Seemingly the product corresponds to TR TC 005/2011 requirements «About Packaging Material Safety». Aqueous extracts from the studied patterns at all temperatures and exposure periods contain now slime or sediment and don't change the color. Increasing the temperature results in smell intensification of extracts from test film samples comparing to the extracts from control samples.

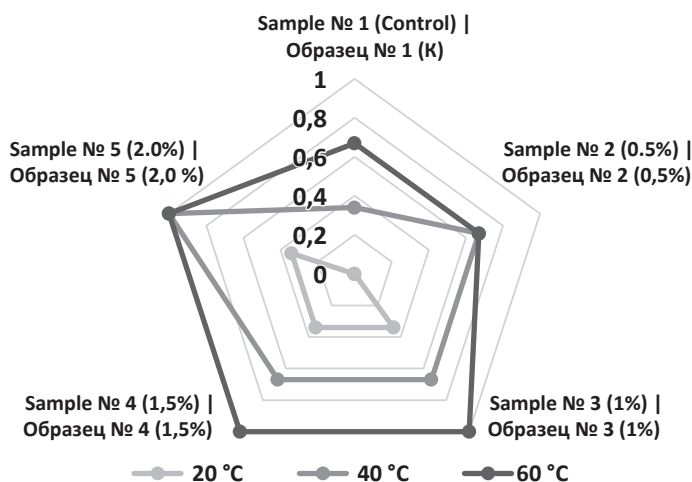


Figure 1. Organoleptic evaluation of aqueous extracts from polymer multilayer films modified by native antimicrobial components in different concentrations at different temperatures of testing and 10 days exposition

Рис. 1. Органолептическая оценка водных вытяжек из полимерных многослойных пленок, модифицированных природными антимикробными компонентами в различных концентрациях при различных температурах испытания и экспозиции 10 суток

## Результаты и их обсуждение

Исследование на содержания формальдегида в водных вытяжках показало, что во всех образцах формальдегид отсутствует. Это подтверждает тот факт, что наличие в опытных образцах экстракта в концентрации до 1% не ухудшает санитарно-гигиенические показатели материала.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что увеличение концентрации экстракта в материале приводит к увеличению содержания бромлирующих веществ в водных вытяжках (рисунок 2). Это может быть связано с наличием двойной связи в строении бетулинола. Однако определяемое суммарное количество органических веществ, реагирующих с бромом, незначительно, что позволяет считать исследуемые образцы материала пригодными для использования в пищевой промышленности.

### Исследование изменения состояния поверхности опытных образцов

Принятая нами за основу рабочая гипотеза говорит о том, что антимикробные вещества экстракта, постепенно выделяясь в процессе хранения из упаковочного материала, диффундируют на поверхность для активного влияния на микроорганизмы поверхностной порчи. В рамках работы над подтверждением данного предположения было принято решение о проведении ряда экспериментов для оценки состояния поверхности образцов материала, модифицированных экстрактом.

В качестве визуального подтверждения наличия экстракта на поверхности упаковочного материала, потенциально контактирующего с продуктом, были сделаны фотографии поверхности образцов пленок под микроскопом с увеличением 300 раз (рис. 3).

На полученных микроснимках было отмечено изменение поверхностной структуры полимерных пленок: при увеличении концентрации экстракта на поверхности материала более отчетливо заметны дополнительные включения в виде микрохлопьев светло-желтого цвета. Это может быть связано с усилением миграции антимикробных веществ экстракта на поверхность.

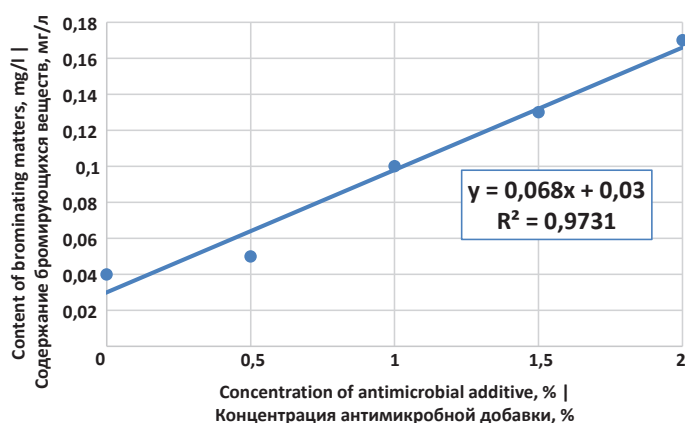


Figure 2. Content of brominating matters in aqueous extracts of the modified film tested samples

Рис. 2. Содержание бромлирующих веществ в водных вытяжках из исследованных образцов модифицированной пленки

In all cases smell evaluation doesn't exceed 1 point that corresponds to Rospotrebnadzor requirements to polymer materials contacting with food products and technical regulations of customs union (Figure 1).

## Results and discussion

Studies aimed at determination of formaldehyde in aqueous extracts showed that it is absent in all samples. It confirms the fact that presence of the extract –(1% concentration) in the analyzed samples doesn't deteriorate the material sanitary-hygienic characteristics

The carried out tests showed that increase of extract concentration in the material results in increase of brominating substances in aqueous extracts (Figure 2). It can be connected with the presence of double bond in betulinol structure. However the determined total amount of organic matters contacting with bromine is insignificant that makes it possible to consider the material test samples acceptable for usage in food industry.

### Studying of the surface state and the tested samples changes

The working hypothesis accepted as the basis shows that the extract antimicrobial matters extracting gradually in the process of storage from the packing material are diffused on the surface for active impact on microorganisms on surface spoiling. In the frame of this work aimed at confirming of such hypothesis the decision to carry out series of experiments to evaluate the state of samples material surface modified by the extract was made.

As visual confirmation of extract presence on the packaging material surface contacting potentially with the product the pictures of the film samples surface under a microscope with 300 times increase (Figure 3).

The received micrographs showed the structure change on polymer films surface: with the increase of extract concentration on extra enclosures of pale yellow microflakes are distinctly visible on the material surface. It may be connected with intensification of the extract antimicrobial substances migration to the surface.

In cooperation with our colleagues the infrared spectra of the developed test multilayer films modified by native antimicrobial components have been realized.

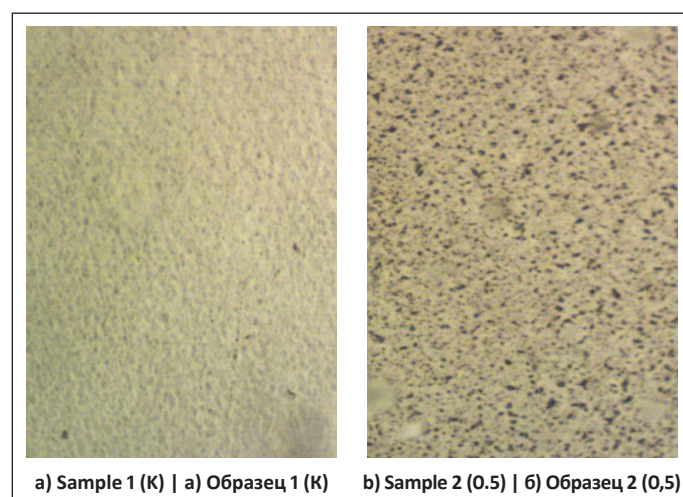
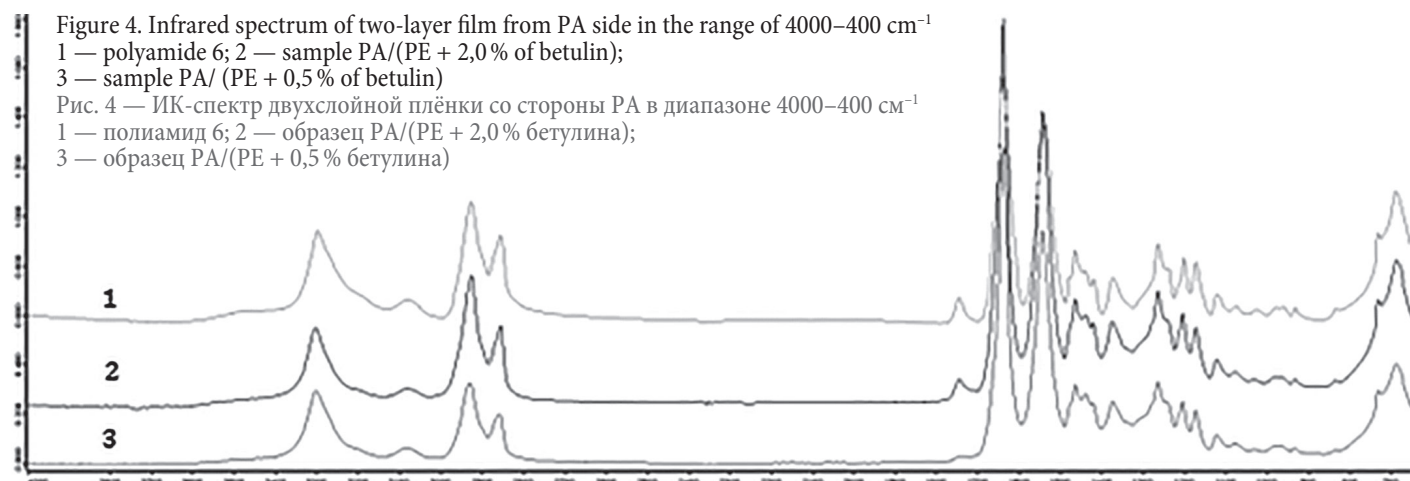


Figure 3. Micropictures of a surface of the studied samples

Рис. 3. Микроснимки поверхности исследуемых образцов





Совместно с нашими коллегами были получены ИК спектры разработанных опытных многослойных пленок, модифицированных природными антимикробными компонентами.

Качественный анализ молекулярной структуры образцов проводили с использованием метода ИК-спектроскопии фирмы Bruker. Для этого регистрировали ИК-спектры образцов пленок с различным содержанием антимикробной добавки. У исследуемых образцов проявляются линии поглощения добавки бетулина в области 880  $\text{cm}^{-1}$  (соответствует деформации C–H в тризамещенных производных бензола) и 1030  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует деформации колебаниям C–O группы в молекуле бетулина (рис. 4 и рис. 5)

ИК спектры подтверждают полученные результаты исследований, и свидетельствуют о том, что введение природного антимикробного модификатора в диапазоне концентраций от 0 до 2,0% не оказывает негативного действия на санитарно-гигиенические характеристики исследованных многослойных полимерных пленок.

### Выводы

Полученные результаты комплексного исследования свидетельствуют о том, что по исследованным показателям опытные образцы пленочных материалов соответствуют требованиям Роспотребнадзора и требованиям технического регламента Таможенного союза ТО ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» и могут быть рекомендованы для использования в мясной, молочной и пищевой отрасли.

### Благодарность

Выражаем благодарность нашим коллегам из ФГБНУ «ВНИИТеК» Тарасюк В.Т. и компании «Bruker» Репникову В.В. за помощь в проведении спектральных исследований, разработанных опытных многослойных пленок, модифицированных природными антимикробными компонентами.

Figure 5. Infrared spectrum of two-layer film from the side of PE in the range of 1600–700  $\text{cm}^{-1}$  taken from Bruker LUMOS instrument  
 1 — sample PA/(PE + 0,5 % of betulin);  
 2 — sample PA/(PE + 2,0 % of betulin)

Рис. 5 — ИК-спектр двухслойной плёнки со стороны РЕ в диапазоне 1600–700  $\text{cm}^{-1}$  снятый на приборе Bruker LUMOS  
 1 — образец ПА/(PE+0,5 % бетулина);  
 2 — образец ПА/(PE+2,0 % бетулина)

The quality analysis of the samples molecular structure using infrared microscopy of Bruker company has been carried out. Infrared spectrum of films samples with different amount of antimicrobial additive was registered for the purpose. The absorption lines of bitulin additive in the area of 880  $\text{cm}^{-1}$  (correspond to deformation of C–H in trisubstituted benzene derivatives) and C–O group in betulin molecule appeared on the test samples. (Figure 4 & Figure 5).

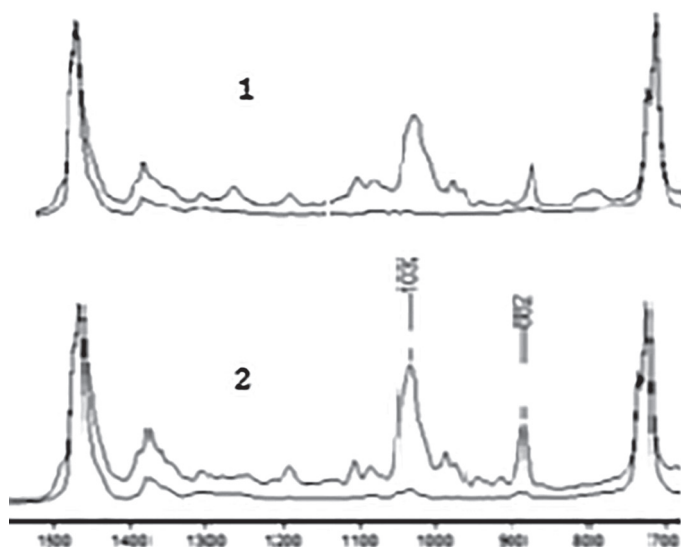
The derived infrared spectra confirm the obtained test results and indicate that introduction of native antimicrobial modifier in the concentration range from 0 to 2,0% has no negative impact on sanitary-hygienic characteristics of the tested multilayer polymer films.

### Conclusions

The obtained results of the complex studies show that according to these results the tested film materials samples correspond to the requirements of the customs union TR CU 005/2011 «About Package Safety» and can be recommended for usage in meat, dairy and food branches.

### Acknowledgement

We are grateful to our colleagues from FGBNU «VNIITeK» Tarasyuk V.T. and «Bruker» company Repnikov V.V. for their assistance in carrying out of spectral analysis of the developed multilayer films test samples modified by native antimicrobial components.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдель-Бари, Е.М. Полимерные пленки / под ред. Е.М. Абдель-Бари; пер. под ред. Г.Е. Заикова. — СПб.: Профессия, 2006. — 352 с.
2. Федотова, О.Б. Упаковка для молока и молочных продуктов / О.Б. Федотова. — М.: Типография Россельхозакадемии, 2005. — 80 с.
3. Ананьев, В.В. Повышение качества комбинированных материалов и дизайн упаковки / В.В. Ананьев, Ю.А. Филинская, И.А. Кирш, О.А. Банникова, А.О. Уткин // Пищевая промышленность. — 2012. — № 1. — С. 16–18.
4. Федотова О.Б. «Новые антимикробные упаковки, перспективные для мясной промышленности» [текст]/О.Б. Федотова, Д.М. Мьяленко // Мясные технологии. 2015. №6 (150). С. 29–31.

## REFERENCES

1. Abdel-Bari, E.M. Handbook of Plastic Films/ edited by E.M. Abdel-Bari; transl. edited by G.I. Zaikova — SPb: Profession, 2006. — 352 pp.
2. Fedotova O.B. Packaging for milk and milk products/ O.B. Fedotova — M.: Rosselkhozakademiya Printing House, 2005. — 80 pp.
3. Ananjev, V.V. Improving the quality of combined materials quality and packaging design/ V.V. Ananjev, Yu.A. Filinskaya, I.A. Kirsh, O.A. Bannikova, A.O. Utkin // Food Industry. — 2012. — No. 1. pp. 16–18
4. Fedotova O.B. «Novel antimicrobial packings for meat industry» [Text]/O.B. Fedotova, D.M. Myalenko // Meat Technologies. 2015. No. 6 (150), pp. 29–31.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

## Принадлежность к организации

**Федотова Ольга Борисовна** — доктор технических наук, заместитель директора по научной работе ФГБНУ «ВНИМИ» 115093 г. Москва, ул. Люсиновская, 35 корп. 7.  
Тел.: раб. 8(499)2360309  
E-mail: vnimi-fedotova@yandex.ru

**Мьяленко Дмитрий Михайлович** — кандидат технических наук, зав. сектором упаковки ФГБНУ «ВНИМИ» 115093 г. Москва, ул. Люсиновская 35, корп. 7.  
Тел.: раб. 8(499)2360309  
E-mail: myalenkod@list.ru

## Критерии авторства

Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 25.04.2016

## AUTOR INFORMATION

## Affiliation

**Fedotova Olga Borisovna** — doctor of technical Sciences, deputy director for scientific work of FGBNU «VNIMI», 115093 Moscow, Lyusinovskaya Str. of 35 buildings 7.  
Ph.: 8(499)2360309  
E-mail: vnimi-fedotova@yandex.ru

**Myalenko Dmitry Mikhaylovich** — PhD in technical sciences, the manager sector of packaging of FGBNU «VNIMI», 115093, Moscow, Lyusinovskaya Str. of 35 buildings 7.  
Ph.: 8(499)2360309  
E-mail: myalenkod@list.ru

## Contribution

The authors in equal shares pertain to the manuscript way of writing and equally incur liability for plagiarism.

## Conflict of interest

The authors declare about the absence of the conflict of interests.

Received 15.01.2016